

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 juin 2002 (20.06.2002)

-PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/47627 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/027, 7/031, 7/02
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03937
- (22) Date de dépôt international :
11 décembre 2001 (11.12.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
00/16178 12 décembre 2000 (12.12.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
JAGER-LEZER, Nathalie [FR/FR]; 11, boulevard
- (81) États désignés (national) : JP, US.
- (84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.



(54) Title: COLOURED TRANSPARENT OR TRANSLUCENT COSMETIC COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE COLOREE TRANSPARENTE OU TRANSLUCIDE

(57) Abstract: The invention concerns a coloured transparent or translucent composition for make-up of the skin, the lips and skin appendages, comprising a transparent or translucent cosmetic base, and at least a dyeing agent in an amount such that the transmittance of a film of 10 µm of the final composition, measured at the wavelength of the maximum of one of the absorption peaks of the dyeing agent, ranges between 20 % and 80 %.

(57) Abrégé : L'invention se rapport à une composition cosmétique colorée, transparente ou translucide, pour le maquillage de la peau, des lèvres et des phanères, comprenant une base cosmétique transparente ou translucide, et au moins un agent colorant en une quantité telle que la transmittance d'une couche de 10 µm de la composition finale, mesurée à la longueur d'onde du maximum de l'un des pics d'absorption de l'agent colorant, soit comprise entre 20% et 80 %.

WO 02/47627 A1

Composition cosmétique colorée transparente ou translucide

5 La présente invention concerne des compositions cosmétiques transparentes ou translucides capables de déposer une couleur sur la peau, les lèvres ou les phanères, ainsi qu'un procédé pour les préparer.

10 L'apport de couleur sur la peau, les lèvres et les phanères, en particulier les cheveux, ongles et cils, est depuis toujours un important objet de recherche dans le domaine cosmétique et tout particulièrement dans le domaine du maquillage.

15 Cet apport de couleur se fait le plus souvent sous forme de pigments blancs ou colorés, éventuellement associés à des colorants, dans des bases cosmétiques donnant lieu à des dépôts colorés couvrants (rouge à lèvres, mascara, fard à paupières, eye-liner, vernis à ongles, fonds de teint) ou semi-transparents (fond de teint, fard à paupières, rouge à lèvres, vernis à ongles), l'effet recherché étant le plus souvent l'obtention d'une couleur intense ou le masquage des imperfections sous-jacentes.

20 Dans le domaine des fonds de teint par exemple, le masquage des imperfections cutanées par des produits couvrants ou semi-couvrants s'accompagne cependant presque toujours, malgré l'application en couche très fine, d'une certaine visibilité du dépôt et d'un aspect non naturel, le plus souvent indésirable.

25 Il existe par ailleurs des compositions cosmétiques, telles que des crèmes de soin, qui, après application en fine couche, sont parfaitement transparentes ou bien suffisamment translucides (voir WO 98/5234) pour conserver l'aspect naturel de la peau et ne masquer que légèrement les
30 imperfections de celle-ci. Ces produits ne permettent cependant pas de colorer le substrat physiologique sur lequel elles sont déposées.

Les compositions cosmétiques de la présente invention sont caractérisées par le fait qu'elles ont une transmittance à 10 µm d'épaisseur, mesurée à la longueur d'onde du maximum d'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant, comprise entre 20 % et 80 %.

5 Cette épaisseur de couche de 10 µm à laquelle sont réalisées les mesures de transmittance des compositions de la présente invention a été choisie parce qu'elle correspond sensiblement à l'épaisseur d'un dépôt de maquillage obtenu par exemple avec un fond de teint ou un rouge à lèvres. Les valeurs obtenues par ces mesures rendent donc bien compte de ce que l'on appelle couramment le "rendu maquillage", c'est-à-dire de l'impression visuelle
10 immédiate que donne la couche de maquillage.

La transmittance, telle que définie ici, est égale au rapport de l'intensité de lumière transmise par l'échantillon (I_t) à l'intensité de lumière
15 transmise par le témoin (I_0) exprimé en %

$$T (\%) = I_t / I_0$$

Pour pouvoir réaliser des mesures sur une épaisseur de couche de
20 10 µm, la demanderesse utilise des porte-échantillons particuliers.

Il s'agit d'une lame transparente en verre ou en quartz dont la taille est fonction de la cellule de mesure du spectrophotomètre utilisé (20 mm x 10 mm x 3 mm pour un CARY 300) présentant à sa surface un évidement plan d'une profondeur de 10 µm. Cet évidement plan est rempli avec l'échantillon et
25 l'excédent est éventuellement arasé à l'aide d'une lame de manière à obtenir ainsi une couche parfaitement régulière d'une épaisseur de 10 µm.

Les mesures sont faites au moyen d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-visible, modèle CARY 300 de la société Varian, en mode transmission et en utilisant comme témoin une lame transparente (en quartz ou
30 en verre) d'épaisseur identique à celle recevant l'échantillon.

Comme indiqué ci-dessus, les valeurs de transmittance indiquées pour les compositions selon l'invention sont celles mesurées à la longueur d'onde correspondant au maximum de l'un des pics d'absorption (colorant) ou de

La base huileuse contient une phase grasse liquide à température ambiante telle que celles classiquement utilisées en cosmétique. Cette phase grasse peut contenir des huiles polaires et/ou des huiles apolaires.

5 En particulier, les huiles polaires de l'invention sont :

10 - les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C_4 à C_{24} , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les
15 huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, ou de rosier muscat ; ou encore les
20 triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;

25 - les huiles de synthèse ou esters de synthèse de formule R_aCOOR_b dans laquelle R_a représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_b représente une chaîne hydrocarbonée, notamment ramifiée, contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que $R_a + R_b$ soit ≥ 10 , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C_{12} à C_{15} , le myristate d'isopropyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, les octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de
30 polyalcools ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les alcools gras en C_8 à C_{26} comme l'alcool oléique ;
30 - les acides gras en C_8 à C_{26} comme l'acide oléique, linoléique et linoléique ; et
- leurs mélanges.

moléculaire allant de 2000 à 20 000, comportant éventuellement des groupements alkyle latéraux ou en bout de chaîne, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et de préférence de 12 à 60 atomes de carbone,

- (b) les galactomannanes hydrophobes comportant notamment de 1 à 6, et de préférence de 2 à 4 groupes OH, par motif ose, substitués par un groupe alkyle en C₁₋₆, de préférence en C₁₋₃,
- (c) les silices hydrophobes pyrogénées,
- (d) et les associations de ces agents gélifiants.

Les polyamides gélifiants sont par exemple les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide dicarboxylique aliphatique et d'une diamine, incluant les composés ayant plus de 2 groupes carboxyle et plus de 2 groupes amine, les groupes carboxyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills, Inc. et Henkel Corp. (Versamid® 930, 744 ou 1655) ou par la société Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid® S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 930 ou 744.

On peut aussi utiliser les polyamides vendus par la société Arizona Chemical sous les références Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer au document US-A-5500209.

Les polyamides peuvent être aussi ceux résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique comportant au moins 32 atomes de carbone (notamment de 32 à 44 atomes de carbone) et une diamine ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone). Le diacide est de préférence un dimère d'acide gras ayant au moins 16 atomes de carbone comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique. La

Dans le cas particulier de la formule (I), les chaînes grasses terminales éventuellement fonctionnalisées au sens de l'invention ~~sont~~ des chaînes terminales liées au dernier hétéroatome, ici l'azote, du squelette polyamide.

5 En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou latérales au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus, n représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5 et de préférence supérieur à 2.

10 De préférence, R_1 est un groupe alkyle en C_{12} à C_{22} et plus préférentiellement en C_{16} à C_{22} . Avantageusement, R_2 peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en C_{10} à C_{42} . De préférence, 50 % au moins et plus préférentiellement au moins 75 % des symboles R_2 sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres symboles R_2 sont des groupes
15 hydrogénés en C_4 à C_{19} et même en C_4 à C_{12} . De préférence, R_3 représente un groupe hydrocarboné en C_2 à C_{36} ou un groupe polyoxyalkyléné et R_4 représente un atome d'hydrogène. Plus préférentiellement, R_3 représente un groupe hydrocarboné en C_2 à C_{12} .

20 Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, saturés ou non.

25 Selon l'invention, la structuration de la phase grasse liquide est obtenue de préférence à l'aide d'un ou plusieurs polymères de formule (I). En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse correspondant à un composé de formule (I) où n vaut 0, c'est-à-dire un diester.

30 Ces polymères présentent du fait de leur (s) chaîne (s) grasse (s), une bonne solubilité dans les huiles et donc conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes même avec un taux élevé (au moins 25%) de polymère, contrairement à des polymères exempts de chaîne grasse.

5 exemple commercialisées sous les dénominations AEROSIL 130[®], "AEROSIL 200[®], AEROSIL 255[®], AEROSIL 300[®], AEROSIL-380[®] par la société Degussa, ou sous les dénominations CAB-O-SIL HS-5[®], "CAB-O-SIL EH-5[®], CAB-O-SIL LM-130[®], CAB-O-SIL MS-55[®], et CAB-O-SIL M-5[®] par la société Cabot.

10 Il est possible de modifier chimiquement la surface de ladite silice, par une réaction chimique réduisant le nombre de groupes silanol. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes et obtenir ainsi une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

15 - des groupements triméthylsiloxy, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous la dénomination AEROSIL R812[®] par la société Degussa, et sous la dénomination CAB-O-SIL TS-530[®] par la société Cabot.

20 - des groupements diméthylsilyloxy ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les dénominations AEROSIL R972[®] et AEROSIL R974[®] par la société Degussa, et sous les dénominations CAB-O-SIL TS-610[®] et CAB-O-SIL TS-720[®] par la société Cabot.

25 - des groupements issus de la réaction de la silice pyrogénée avec des alcoxysilanes ou des siloxanes. Ces silices traitées sont par exemple celles vendues sous la référence AEROSIL R805[®] par la société Degussa.

30 Lorsque le gel est un gel aqueux, on peut utiliser tout gélifiant de phase aqueuse du type dérivé de cellulose tel que l'hydroxyéthylcellulose et la carboxyméthylcellulose ou dérivé acrylique comme les copolymères d'acide acrylique et d'acrylates d'alkyle en C₁₀₋₃₀, réticulés, par exemple la série des PEMULEN[®] et le CARBOPOL[®] 980 commercialisés par la société GOODRICH, les dérivés d'argile du type sodium-magnésium silicate comme

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, enrobées ou non. On peut citer par exemple les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outremers (polysulfures d'aluminosilicates), le violet de manganèse, le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que les poudres d'argent ou d'aluminium, et leurs mélanges.

Par nacres, on entend des pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert d'oxyde de titane ou d'oxychlorure de bromure et des pigments nacrés colorés tels que le micatitane recouvert avec des oxydes de fer, du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, ou avec un pigment organique type précipité.

Les laques utilisables dans les compositions de la présente invention sont par exemple les laques à base de carmin de cochenille ou à base de sels de calcium, de baryum, d'aluminium, de strontium ou de zirconium, de colorants acides, et leurs mélanges.

La quantité d'agent colorant est déterminante pour la présente invention. En effet, cette quantité détermine directement la transmittance de la composition qui, pour une épaisseur de 10 μm , doit être comprise entre 20 % et 80 % à la longueur d'onde correspondant au maximum de l'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant.

En dessous d'une certaine quantité d'agent colorant (transmittance à 10 μm supérieure à 80 %), la composition donnera lieu à un dépôt suffisamment transparent ou translucide pour préserver l'aspect naturel de la peau, des lèvres ou des phanères, mais elle ne permettra pas d'apporter une coloration visible à l'œil nu.

Au contraire, pour une proportion d'agent colorant trop importante (transmittance à 10 μm inférieure à 20 %), la couleur du dépôt de maquillage sera certes visible mais la transparence ou la translucidité de celui-ci sera insuffisante pour préserver l'aspect naturel de la peau. Par ailleurs, des

Dans un mode de réalisation plus particulièrement préféré de la présente invention, la base cosmétique est une base lipophile contenant un ou plusieurs colorants lipophiles solubles dans celle-ci.

5 De telles compositions contenant uniquement des colorants solubles ont en effet un bon pouvoir colorant associé à d'excellentes propriétés de transparence dues à l'absence de diffusion de la lumière par des particules insolubles.

10 La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des compositions cosmétiques colorées transparentes ou translucides de la présente invention qui présente pour principales caractéristiques :

- 15 - le choix d'une base cosmétique transparente ou translucide appropriée et
- le dosage du ou des agent(s) colorant(s), c'est-à-dire l'incorporation d'une quantité appropriée d'agent(s) colorant(s) permettant de résoudre le problème technique à l'origine de l'invention, c'est-à-dire l'obtention d'un dépôt coloré ayant une transmittance (à 10 μm et à λ_{max}) comprise entre 20 % et
- 20 80 %.

La détermination de la quantité appropriée d'agent colorant comprend les étapes consistant :

- 25 (a) à sélectionner une base cosmétique transparente ou translucide telle que décrite ci-dessus,
- (b) à préparer une série d'échantillons de cette base cosmétique transparente ou translucide contenant des quantités croissantes d'un agent colorant dissous ou dispersé dans ladite base cosmétique,
- (c) à étaler chacun des échantillons ainsi préparés sur une lame transparente
- 30 présentant un évidement d'une profondeur de 10 μm ,
- (d) éventuellement à raser l'excédent de l'échantillon de manière à obtenir une couche d'une épaisseur de 10 μm ,

Exemple 1Rouge à lèvres

5	Uniclear® 100	25 %
	Octyldodécanol	10 %
	Rocou®	0,2 % (matière active colorante)
	Huile de Parléam	q.s.p. 100 % en poids

10 Uniclear® 100 : condensat d'un diacide en C₃₆ hydrogéné et d'éthylènediamine, estérifié par l'alcool stéarylique (masse molaire moyenne en poids environ 4000) commercialisé par la société ARIZONA CHEMICAL.

15 Rocou® : solution à 4 % de graines de rocou dans de l'huile de soja (CI : 75120) commercialisée par la société WARNER-JENKINSON.

20 Dans un poêlon, on introduit l'Uniclear® 100 et les huiles. On met l'ensemble sous agitation magnétique et on le chauffe dans un premier temps à 100°C pour amener l'Uniclear à l'état liquide. Puis, on continue à chauffer jusqu'à la température nécessaire pour obtenir un liquide transparent homogène. On se place alors à 10°C au-dessus de cette température. On introduit dans le mélange le colorant et on homogénéise l'ensemble sous agitation magnétique pendant 1 heure. On coule la composition dans un moule chauffé à 45°C pour former un stick qu'on place, après un début de prise en masse, au congélateur pendant 25 15 minutes (-21°C).

30 La composition obtenue a un aspect translucide dans la masse (1 cm) et donne lieu à un dépôt parfaitement transparent de couleur orange ayant une transmittance à 498 nm (λ_{max} du colorant) et à 10 μm d'épaisseur égale à 78 %.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition cosmétique colorée, transparente ou translucide, pour le maquillage de la peau, des lèvres et des phanères, comprenant une base cosmétique transparente ou translucide dans la masse, et au moins un agent colorant en une quantité telle que la transmittance d'une couche de 10 μ m de la composition finale, mesurée à la longueur d'onde du maximum de l'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant, soit comprise entre 20 % et 80 %.
- 10 2. Composition cosmétique colorée selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la base cosmétique transparente ou translucide est une base sensiblement incolore.
- 15 3. Composition cosmétique colorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la base cosmétique transparente ou translucide est choisie parmi les gels aqueux ou huileux, notamment sous forme de sticks.
- 20 4. Composition cosmétique colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la base est un gel anhydre formé d'une phase grasse liquide à température ambiante comprenant des huiles polaires et/ou apolaires structurée par un gélifiant de phase grasse choisi parmi les silices pyrogénées hydrophobes, les polyamides gélifiants, les galactomannanes hydrophobes, et leurs mélanges.
- 25 5. Composition cosmétique colorée selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les polyamides gélifiants correspondent à la formule (I) :

Rouge Soudan III, la lutéine, le vert de quinizarine, le pourpre d'alizarine SS, les dérivés des caroténoïdes tels que le lycopène, le bêta-carotène, la bixine ou la capsanthéine, et les dérivés de rocou et de fuschine, et leurs mélanges.

5 9. Composition cosmétique colorée selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les pigments sont des pigments blancs ou colorés, minéraux ou organiques, enrobés ou non, choisis parmi les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outremer, le violet de
10 manganèse, le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que les poudres d'argent ou d'aluminium, et leurs mélanges.

 10. Composition cosmétique colorée selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les nacrés sont choisis parmi le mica recouvert
15 d'oxyde de titane ou d'oxychlorure de bismuth et le micatitane recouvert avec des oxydes de fer, du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, ou avec un pigment organique précipité.

 11. Composition cosmétique colorée selon la revendication 6,
20 caractérisée par le fait que les laques sont choisies parmi les laques à base de carmin de cochenille ou à base de sels de calcium, de baryum, d'aluminium, de strontium ou de zirconium, de colorants acides, et leurs mélanges.

 12. Composition cosmétique colorée selon la revendication 6,
25 caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un colorant hydrosoluble ou liposoluble, soluble dans la base cosmétique.

 13. Composition cosmétique colorée selon la revendication 12,
30 caractérisée par le fait qu'elle contient, en tant qu'agent(s) colorant(s), uniquement un ou plusieurs colorants solubles dans la base cosmétique et qu'elle est exempte d'agents colorants insolubles de type pigments, nacrés ou laques.

- (e) à mesurer pour chacun des échantillons la transmittance de ladite couche à la longueur d'onde correspondant au maximum de l'un des pics d'absorption ou de diffusion de l'agent colorant,
- 5 (f) à tracer la courbe d'étalonnage transmittance = f (concentration de l'agent colorant), et
- 10 (g) à incorporer dans une base cosmétique transparente ou translucide identique à ou différente de celle sélectionnée dans l'étape (a) ci-dessus et se trouvant à l'état liquide, au moins un agent colorant, chacun en une quantité donnant, d'après la courbe d'étalonnage réalisée pour chaque agent colorant, une transmittance (à 10 μm) comprise entre 20 % et 80 %, de préférence entre 25 % et 80 %.